

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平3-149706

(43) 公開日 平成3年(1991)6月26日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01B 1/16

審査請求

*

(全7頁)

(21) 出願番号 特願平1-287704

(22) 出願日 平成1年(1989)11月4日

(71) 出願人 999999999

昭和電工株式会社

*

(72) 発明者

*

*

(54) 【発明の名称】 ニッケル導電ペースト

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

(2)

特開平3-149706

1

2

【特許請求の範囲】

(1) Crおよび/またはFeがそれぞれ1wt%以上であって、この両者の合計が20wt%以下、B3~10wt%、Siは10wt%以下であって、BとSiの合計は15wt%以下、残りNiからなる合金粉末又はメカニカルアロイ形態の複合粉末を使用することを特徴とするニッケル導電ペースト。

(2) 特許請求の範囲第1項の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の複合粉末が、Sb、Bi、In、Mg、Pr、Sn、ZnまたはLaの少なくとも1種を0.1~10wt%含むことを特徴とするニッケル導電ペースト。

(3) 特許請求の範囲第1項の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の複合粉末100重量部に対し、Sb、Bi、In、Mg、Pr、Sn、ZnまたはLaの一種又はこの金属を主体とするニッケル合金粉末（メカニカルアロイ形態の複合粉末も含む。）を上記金属が0.1~5重量部の比率で使用したことを特徴とするニッケル導電ペースト。

(4) 特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかの合金粉末又はメカニカルアロイ形態の複合粉末とガラスフリット、ビヒクルおよび有機溶媒からなるニッケル導電ペースト。

(3)

特開平3-149706

3

4

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-149706

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

H 01 B 1/16

Z

7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ニッケル導電ペースト

⑯ 特 願 平1-287704

⑰ 出 願 平1(1989)11月4日

⑱ 発 明 者 宇 部 官 正 英 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父研究所内

⑲ 発 明 者 犬 野 和 美 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父研究所内

⑳ 発 明 者 荘 司 孝 志 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父研究所内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉒ 代 理 人 弁理士 菊地 新一

明 細 書

1. 発明の名称

ニッケル導電ペースト

2. 特許請求の範囲

(1) Crおよび/またはFeがそれぞれ1wt%以上であって、この両者の合計が20wt%以下、B3~10wt%, Siは10wt%以下であって、BとSiの合計は18wt%以下、残りNiからなる合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末を使用することを特徴とするニッケル導電ペースト。

(2) 特許請求の範囲第1項の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末が、Sb、Bi、In、Mg、Pr、Sn、ZnまたはLaの少なくとも1種を0.1~5wt%含むことを特徴とするニッケル導電ペースト。

(3) 特許請求の範囲第1項の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末100重量部に対し、Sb、Bi、In、Mg、Pr、Sn、ZnまたはLaの一種又はこの金属を主体とするニ

ッケル合金粉末(メカニカルアロイ形態の合金粉末も含む。)を上記金属が0.1~5重量部の比率で使用したことを特徴とするニッケル導電ペースト。

(4) 特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかの合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末とガラスフリット、ビヒクルおよび有機溶媒からなるニッケル導電ペースト。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はニッケルペーストに係り、特にほとんど腐れ性が改良され、大気中焼成が可能で低熱でも焼結性が優れており、シート抵抗の低い厚膜導体ペーストに好適なニッケルペーストに関するものである。

〔従来の技術〕

近年、電子機器の薄型化、コンパクト化は著しく、集積度の増加と共に一般に信頼性が向上し、用途も拡大の一途をたどっている。モノリシックICでは急速な密度の増加、小型化が進んで57

(4)

特開平3-149706

5

6

特開平3-149706(2)

おり、一方ハイブリットICの分野でも特に自動車用制御回路や電装制御用等の電気機器においては耐熱性、耐衝撃性に優れた大規模ハイブリットIC化の傾向が強い。最近のハイブリットICでは、セラミック基板上にダイオード、トランジスタ、半導体IC等の電子部品の薄フィルム、トランス、コンデンサ等効率的な電気部品を積層している。厚み度も一段と増加し信頼度も飛躍的に向上した製造技術が確立されている。

この場合、これら回路基板の製造法として基板表面に電極や回路用のメタライズ層を従来のメタライズ剤形成材としては、貴金属を使用し、導体、絶縁体、誘電体ペーストを印刷して行なっていたが、貴金属ペーストは導電性、革版との接着性、電極等とのボンダビリティに優れてはいるが、Ag、Ag-Pd、Ag-Pt、Ag-Pt-Pd、Au等の貴金属を原料として使用されているので高価である点があった。

【発明が解決しようとする課題】

このため、安価な卑金属、例えばCu、Ni、

Al、Zn等を主体とした卑金属ペーストの開発が試みられてきている。しかし、卑金属は酸化され易いため、貴金属ペーストのように大気中での焼成が出来ず、腐食阻害を強く抑制した不活性なN₂雰囲気中で焼成を行なうことが必要とされ、このため卑金属ペーストが安価でも不活性雰囲気中で焼成するための装置あるいはN₂ガスのコストが必要となるため、ペースト自体が安価である利点が十分に生かされていないという問題があった。

本発明は、安価な卑金属ペーストであっても大気中での焼成が可能なニッケル系ペーストの開発を目的とし、併せて大気中焼成であってもほとんど腐れ性、シート張力、接着力、耐湿性等に優れたペーストを目的としたものである。

先ず、

① 焼成雰囲気は大気中であっても耐酸化性があって低抵抗が変化しないこと

② シート抵抗はAu、Agでは通常200Ω/□であるが、一桁上で2000Ω/□以下で

あること

③ 焼成温度は通常温度のものは900℃、最高で600℃程度であるが、更に低温で500-600℃程度で焼成できること

④ 接着強度は4kg/2.5mm²以上あること

⑤ はんだ腐れ性良好なこと

を一応の目標として開発を行なった。

【課題を解決するための手段】

第1目的を達成するため、本発明者はNiペーストに使用する金属粉末の耐酸化性を向上させる様々な添加元素について検討し、その金属粉末を使用してペーストを作った場合に大気中焼成が可能で、ほとんど腐れ性がなく、低温で焼成し、シート抵抗、接着力が適度である方面について発見研究を重ねた結果、Cuおよび/またはFeがそれぞれ1wt%以上であって、この両者の合計が20wt%以下、B3-10wt%、S1は10wt%以下であって、BとS1の合計は15wt%以下、残りNiからなる合金粉末又はメカ

ニカルアロイ形態の合金粉末を使用したニッケル系ペースト（以下、特定発明という。）であり、更に上記の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末が、さらにSb、Bi、In、Mo、Pr、Sn、ZnまたはLnの少なくとも1種を0.1-5wt%を含むニッケル系ペースト（以下、第2発明という。）およびSb、Bi、In、Mo、Pr、Sn、ZnまたはLnの一種又はこの金属を主体とするニッケル合金粉末（メカニカルアロイ形態の合金粉末も含む。）を、これら金属を含まない特定発明の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の合金粉末100重量部に対して、添加として0.1-5重量部の比率で使用したニッケル系ペースト（以下、第3発明という。）を提供する。

ここで提供された特定発明のニッケル系ペーストは、大気中で焼成した硬体部でもシート抵抗が低く、接着力も非常に優れていることを示出した。

また、第2発明及び第3発明によるニッケル系

(5)

特開平3-149706

7

8

特開平3-149706(3)

電ペーストは特定発明による大気中で焼成した導電体の低いシート抵抗、高い接着力の性質を持つだけでなく、500℃という低い焼成温度においても十分に焼結し、上記の特性を得ることを見出して本発明を完成したものである。

本発明において、Cr及びFeはそれぞれが単独または併用して使用するが、少なくとも1wt%の添加が必要であり、そしてその合計量は20wt%を超えてはならない。

Cr、Feは大気中焼成においてNi合金粒子の耐酸化性を向上させる効果がある。これはNi合金粒子表面に焼成で厚い酸化膜を形成し、Ni合金粒子自体の酸化を防ぐ。

この手法はステンレス鋼や超合金に用いられているが、これらは主に塊状で比表面積が小さいので表面が酸化することからくる腐蝕材料としての性能には大きな影響を与えない。

これに反し、本発明におけるNi合金は10ミクロン以下の粒子の状態で比表面積が大きいため、表面の酸化膜が薄くても全体の酸化物含有量

は大きくなり、シート抵抗値の上昇に繋がる。したがって、Cr、Feの添加だけでは本発明の目的を達成できず、更に改良することが必要であることを知った。

これの対応策として、B3-10wt%、Siを10wt%以下、但しBとSiの合計量が15wt%以下添加した合金粒子とすることで耐酸化性が著しく向上することが見出された。この理由は、Niペーストを大気中で焼成していると、B、Siが優先的に酸化され、B₂O₃、SiO₂が生成になってNi合金粒子をまんべんなく覆うため、大気との接触がなくなり酸化が防げるものと推定している。

したがって、Ni粒子の酸化はB、Si添加による選択的な酸化物、B、Si酸化物の優先生成及びCr、Feの添加による酸化膜形成によって大幅に防ぐことができる。

このことはCr、Fe及びB、Si添加の追加によって初めて成立する。このとき、Cr、Fe及びB、Siの添加量は、純金属粉末の量なる

割合では上記目的が達成されない。なぜならば、Cr、Feが純金属の場合、Ni粒子表面を完全に覆うことができず、B、Siが純金属の場合でも同様である。したがって、Cr、Fe及びB、Siの添加効果は単なる割合ではなく、一旦焼成してNiと完全に合金化してしまうか、選択的に合金結合したメカニカルアロイ形成の割合粉末でなければならぬ。

また、Feおよび/又はCrの添加量がそれぞれが少なくとも1%であって且つその合計が20wt%以下となっているのは1%未満では表面に十分な酸化膜が十分に形成されず充分な耐酸化性を付与できない。一方、その合計量が20wt%を超えると酸化膜の量が多くなり、シート抵抗が増大して導体として使用できなくなる。

Bが3wt%未満では焼成が均一にNi粒子表面は覆うことができず、また表面との接着力が低下する。10wt%を超えるとシート抵抗が高くなってしまふ。

Siが10wt%以上ではシート抵抗が増大し

てしまふ。Siは添加されなくともB単独で酸化防止効果があるが、Siが添加されると接着力が弱くなるため添加することが好ましい。

しかし、これもBとSiの合計が15wt%を超えた添加量はシート抵抗が増大するので15wt%以下とすべきである。

さらに、この特定発明の合金粉末または混合粉末にSb、Bi、In、Mg、Pr、Sn、ZnまたはMoの少なくとも一種を含有する合金粉末を用いて、ニッケル導電ペーストを作るか、あるいは特定発明の合金粉末又は混合粉末にこれら金属の粉末又はこれらを主体としたニッケル合金粉末(混合粉末も含む。)と併用して導電ペーストとすると500℃という低温度でも焼結性がよく、シート抵抗値が低い導電ペーストが得られる。この理由は解明されたわけではないが、これらの添加元素とNiとが低温度で液相を形成するため、緻密な焼結が起りシート抵抗値が低くなるためと推定する。しかし、これら金属の添加量が0.1wt%以下だと液相の量が少なくて低温度で

(6)

特開平3-149706

9

10

特開平3-149706(4)

は焼結が通らず、5wt%以上だと添加元素の酸化が進んでシート抵抗値の上昇が起きてしまうので、この範囲内にすべきであろう。

本発明において使用する合金粉末又は混合粉末のサイズは粒径10 μ m以下のもの、好ましくは平均粒径(D₅₀)が0.5-5 μ mのものを使用する。10 μ mより大きくなるとビヒークル中での分散性が悪くなり印刷がうまく行かず、インキのばたおちによる増粘やカスレによる断線等が起る危険が生ずる。

有機溶媒としては限定する訳でないが、通常有機ペーストに使用されているテルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトール、アセタートまたは2・2・4-トリメチル-1-3-ペンタジオールモノイソブチレート(チキサノール)等が使用できる。

バインダーとしても制限ある訳なく、通常使用されているエチルセルローズで充分である。

ガラスフリットも既成の合金粉末と同程度であれば制限がなく、通常使用されているものであ

れば使用できるが、好ましくは焼結温度の小さい軟化点550℃以下のガラス、例えば区けい酸ガラス等を選ぶべきである。

合金割合としては、例えば合金粉末88-92wt%、ガラスフリット12-8wt%からなる固形分85重量部に有機溶媒とビヒークルの合計計15重量部(ペーストとしての粘度200-350Kcpsになるように選ぶ。)を、例えば三本ロールのごとき混和機を用いて充分混合することにより得ることができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

〔実施例1-10、比較例1-5〕

第1表に示す組成の粉末を準備し、有機溶媒としてチキサノールをバインダーとしてエチルセルローズを使用し、合金粉末以外の固形成分としては区けい酸ガラスを使用した。これらを所定のソリッド(固形成分)濃度となるように配合してペーストを調製、有機溶媒と粉末及びガラスと

の割合には三本ロールミルを使用した。ペーストの粘度は印刷可能な粘度200-350Kcpsになるように、特にビヒークル中のエチルセルローズにより調整した。

得られたペーストを用い、通常の板ガラスであるソーダ石灰ガラス基板及び95%アルミナ基板の片面に描イパターンを印刷した。印刷後のレベリングは15分間とし、乾燥は120℃×15分間とした。焼成には厚膜塗成炉を使用し、大気中で焼成した。焼成条件は80分プロファイル、ピーク温度575-800℃×10分間(フリット入り)、800℃×10分間(フリットレス; 実施例15)とした。焼成膜厚は18-30 μ mであった。

第1表に特性値(シート抵抗、膜厚強度及びはんだ流れ性)の評価結果を併記する。

なお、膜厚強度の測定には第1図に示すように用いたソーダ石灰ガラス基板又はアルミナ基板1のパターン印刷面2に2mm口バッド3を形成し、これに0.6mm ϕ の鋼メッシュワイヤ4を

貼りつけ、90°ピール法にて剥離強度を測定した。接着強度が4kg以上の場合を良好と評価した。

また、シート抵抗はデジタル・オームメータによって測定し、20m Ω /口以下の場合を印刷可能と評価した。

はんだ流れ性は2mm口バッドを使用し、B/4はんだを溶かし、220℃に恒温保持してあるはんだ槽にディップさせ、各バッドの四角面積を測定して評価した。流れ面積が95%以上の場合はO印、85-95%の場合にX印を付してそれぞれ良好と評価し、85%以下の場合には \times 印を付して不合格と評価した。

第1表より本発明例はいずれも各特性が優れていることが判る。

一方、合金粉末の組成でFeあるいはCrの合計が20wt%を超えている比較例は酸化のためシート抵抗が高く、はんだ流れ性も悪い。

また、BあるいはSの合計が15wt%を超える合金組成である比較例では、酸化物成分の結

(7)

特開平3-149706

11

12

特開平3-149706(5)

量が多くなり、シート抵抗が高くなっている。一方、BあるいはS1の合計が3wt%に満たない合金組成では他の合金成分の酸化によりシート抵抗が高く、ほとんど導れ性もない。

(以下空白)

表 1 金

		合金粉末組成 (wt%)					スリッパ組成 (wt%)			焼成温度 (℃)	特 性 値		
		Fe	Cr	U	Si	Ni	合金粉末	スリッパ組成	合計		→ 抵抗 (mΩ/□)	導電率 (1/Ω)	比 導 率
実 例	1	1.0	3.0	3.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	17	4.5	○
	2	1.0	3.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	20	4.7	○
	3	10.0	—	5.0	—	Ba1	78	7	85	600	19	4.9	○
	4	15.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	82	8	90	588	20	5.7	○
	5	20.0	—	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	20	4.3	○
	6	3.0	1.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	15	5.1	○
	7	3.0	5.0	5.0	—	Ba1	78	7	85	600	15	4.2	○
	8	3.0	10.0	5.0	1.0	Ba1	75	10	85	575	17	4.8	○
	9	3.0	17.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	20	5.0	○
	10	7.0	1.0	3.0	1.0	Ba1	78	7	85	598	13	4.4	○
	11	7.0	1.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	608	17	4.3	○
	12	7.0	1.0	10.0	1.0	Ba1	78	7	85	608	18	5.8	○
	13	7.0	1.0	5.0	3.0	Ba1	75	10	85	608	18	4.3	○
	14	7.0	1.0	3.0	7.0	Ba1	75	10	85	509	18	5.1	○
	15	7.0	1.0	5.0	9.0	Ba1	75	10	85	600	20	5.1	○
	16	1.0	3.0	5.0	1.0	Ba1	85	0 (79+14)	85	800	20	6.5	○
比 較 例	1	25.0	3.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	60	4.8	×
	2	3.0	23.0	5.0	1.0	Ba1	78	7	85	600	26	5.0	×
	3	7.0	1.0	1.0	1.0	Ba1	78	7	85	608	35	3.5	×
	4	7.0	1.0	13.0	1.0	Ba1	75	12	88	600	50	5.1	○
	5	7.0	1.0	5.0	13.0	Ba1	75	10	85	600	30	6.7	○

(8)

特開平3-149706

13

14

特開平3-149706 (8)

〔実施例17～27、比較例6～7〕

第2表に示す組成の粉末と (Sb, Bi, In, Mg, Pr, Sn, Zn, La) 80wt% - NI 20wt% 合金粉末を混合し、実施例1の場合と同様にして、有機溶媒としてテカサノールをバインダーとしてエナメルローズを使用し、ガラス成分としてはほうけい酸ガラスを使用した。所定のソリッド（固形成分）濃度となるように配合し、壓縮してペーストを得た。

得られたペーストを用い、適宜の厚ガラスであるソーダ石灰ガラス基板及びアルミナ基板の片面に印刷パターンを印刷した。印刷後のレベリングは15分間とし、乾燥は120℃×15分間とした。焼成には厚膜焼成炉を使用し、大気中で焼成した。焼成条件は60分プロファイル、ピーク温度500～600℃×10分間（フリット入り）、600℃×10分間（フリットレス；実施例27）とした。焼成膜厚は18～30μmであった。

なお、特性値、シート抵抗の測定及びはんだ

展れ性の評価は実施例1の場合と同様である。

第2表より本発明例はいずれも各特性が優れていることが判る。

一方、合金粉末の組成で添加元素の組成が小さい場合の比較例6では、前記が少なく焼成が済まずにシート抵抗が高くなっている。また、添加元素の組成が大きすぎる場合の比較例7では添加元素の濃化が著み、シート抵抗が高く、はんだ展れ性も悪い。

(以下余白)

第2表

		①合金粉末組成 (wt%)						ソリッド組成 (wt%)				焼成温度 (℃)	特 性 値		
		Pd	Cr	B	Si	NI	その他の 成分	①合金粉末	② ¹⁾ NI 合金添加	③有機 溶媒	合 計		シート抵抗 (Ω/□)	膜厚 (μ)	はんだ 展れ性
実 例	17	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Zn 3.0	75.0	--	10	85	580	20	4.1	○
	18	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Bi 3.0	75.0	--	10	85	500	20	4.5	○
	19	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Mo 3.0	75.0	--	10	85	520	20	5.7	○
	20	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	W 3.0	75.0	--	10	85	520	15	4.8	○
	21	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Fe 3.0	75.0	--	10	85	600	17	5.8	○
	22	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Sa 3.0	75.0	--	10	85	600	17	5.9	○
	23	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Sn 3.0	75.0	--	10	85	510	20	4.2	○
	24	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Zn 3.0	75.0	--	10	85	570	15	6.7	○
	25	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	--	70.0	W-20 5.0	10	85	500	17	4.3	○
	26	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	--	70.0	W-50 5.0	10	85	600	18	4.7	○
比 較 例	27	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Bi 3.0	85.0	--	0 70+10	85	600	20	5.7	○
	6	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Zn 0.5	75.0	--	10	85	500	25	4.1	○
	7	7.0	2.0	5.0	1.0	Ba1	Zn 10.0	75.0	--	10	85	500	40	4.3	×

* ① ① NI 20wt% - (Sb, Bi, In, Mg, Pr, Sn, La, Zn) 80wt% 合金粉末

(9)

特開平3-149706

特開平3-149706(7)

[効 果]

本特許発明の合金粉末又はメカニカルアロイ形態の銅合金粉末を用いたニッケル導電ペーストは、大気中焼成が可能であって、はんだ溶れ性に優れ、シート抵抗も少なく、またボンディングの接着強度も充分あって、真金錫を使用しないにもかかわらず充分なペースト性能を有している。

また、Sb、Bi、In、Mg、Pb、Sn、ZnまたはLaを含む上記合金粉末又は銅合金粉末を用いるか、特許発明の合金粉末又は銅合金粉末にSb、Bi、In、Mg、Pb、Sn、ZnまたはLaの全族を添加した合金粉末又は銅合金粉末、又はそのニッケル合金粉末もしくは銅合金粉末を用いるときは、融点範囲を低下させる効果があり、割れたニッケル導電ペーストを修復するものである。

このペーストは通常のHICだけでなく、フラズディスプレイパネルの電極やセラミックコンデンサの内部、外置電極としても使用可能な導電ペーストである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は接着強度試験の際の接合状態を示す図である。

- | | |
|--------|------------|
| 1. 基板 | 2. 印刷面 |
| 3. パッド | 4. 銅メッキワイヤ |

特許出願人 昭和電工株式会社

代 理 人 弁 理 士 堀 地 昭 一

第 1 図

